



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

**Offenl gungsschrift**  
**DE 198 21 949 A 1**

(5) Int. Cl. 6:  
**C 08 F 4/76**  
C 08 F 10/00

(21) Aktenzeichen: 198 21 949.0  
(22) Anmeldetag: 15. 5. 98  
(43) Offenlegungstag: 18. 11. 99

DE 198 21 949 A 1

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE;  
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE

(72) Erfinder:

Gregorius, Heike, Dr., 55543 Bad Kreuznach, DE;  
Rief, Ursula, Dr., 68542 Heddesheim, DE; Kristen,  
Marc Oliver, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Müllen,  
Klaus, Prof. Dr., 50939 Köln, DE; Klapper, Markus,  
Dr., 55128 Mainz, DE; Stork, Martin, 59075 Hamm,  
DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- (54) Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatoren
- (57) Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators, umfassend die Verfahrensschritte: (1) Herstellung eines Copolymerisats mit Abgangsgruppen-enthaltenden Comonomereinheiten; (2) polymeranaloge Umsetzung mit einer gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienylverbindung und (3) Umsetzung des Copolymerisats gemäß (2) mit einer mono-Cp-Metallocenverbindung.

DE 198 21 949 A 1

# DE 198 21 949 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators. Weiterhin betrifft die Erfindung geträgte Metallocenkatalysatoren, die nach diesem Verfahren erhältlich sind, ein neues Copolymerisat als Trägermaterial für Metallocenkatalysatoren sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder Propylen oder zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysators.

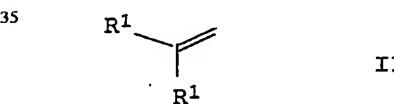
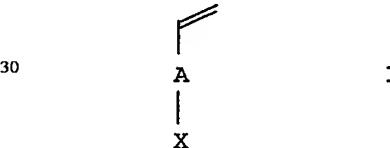
Geträgte Übergangsmetallkatalysatoren sind seit langem bekannt und werden beispielsweise zur Olefinpolymerisation eingesetzt. Die Aktivität und Produktivität dieser Katalysatoren hängt dabei wesentlich von ihrem Herstellverfahren ab. Als Trägermaterial für solche Übergangsmetallkatalysatoren werden üblicherweise vernetzte Polymere oder anorganische Trägermaterialien, wie beispielsweise Kieselgel eingesetzt. Beispiele solcher geträgerten Katalysatoren werden beispielsweise in WO 94/28034, in EP-A1-295 312 sowie in WO 98/01481 beschrieben.

Bei der Fixierung von Metallocenen auf der Oberfläche anorganischer Materialien und der anschließenden Polymerisation können jedoch einige nachteilige Effekte auftreten. So ist es schwierig, die Katalysatorkomponente homogen auf der Oberfläche des porösen Trägermaterials zu verteilen. Im Verlauf der Polymerisation kommt es im allgemeinen zu einer Fragmentierung des Katalysators und des Trägermaterials. Aufgrund der inhomogenen Verteilung der Katalysatorkomponenten auf der Oberfläche des Trägers entstehen bei der Fragmentierung wiederum inhomogene Katalysatorpartikel, die einen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisationsprodukte haben können.

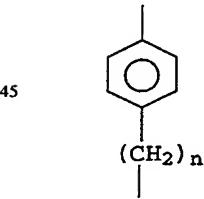
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators zu finden, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist und eine homogene Verteilung der Katalysatorkomponenten auf dem Trägermaterial ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es folgende Verfahrensschritte umfaßt:

25 (1) Herstellung eines Copolymerisats enthaltend mindestens folgende Monomereinheiten I und II  
A eine direkte chemische Bindung oder eine Gruppe

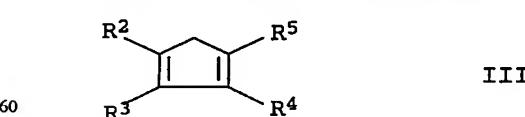


40 wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

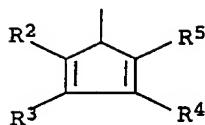


50 X eine nukleophil substituierbare Abgangsgruppe,  
R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene der folgenden Reste: Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl und  
n eine ganze Zahl von 1 bis 8;

55 (2) polymeranaloge Umsetzung des nach (1) erhaltenen Copolymerisats mit einer Cyclopentadienylverbindung III



zu einem entsprechenden Copolymerisat, bei welchem mindestens ein Teil der Abgangsgruppen X durch Reste III' - - -



III'

5

ersetzt sind, wobei die Variablen unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben:  
 $R^2, R^3, R^4, R^5$  Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder einer dieser Reste eine Gruppe  $-QR^6R^7X^2$ , in welcher

10

$Q$  Kohlenstoff,  $CR^6R^7C$ , Germanium oder Silicium,

$R^6, R^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und

$X^2$  Halogen, Methoxy oder Ethoxy bedeuten; und

(3) Umsetzung des nach (2) erhaltenen modifizierten Copolymerisats mit einer Metallocenverbindung IV

15

$CpM(X^3)_3$  IV

in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

$Cp$  ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest,

20

$M$  Ti, Zr oder Hf und

$X^3$  Halogen, Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkoxy oder Amido, wobei verschiedene Substituenten  $X^3$  unterschiedliche Bedeutung haben können.

25

Weiterhin wurde ein geträgerter Metallocenkatalysator gefunden, der nach diesem Verfahren erhältlich ist, ein Copolymerisat erhältlich nach den Verfahrensschritten 1 und 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens als Trägermaterial für Metallocenkatalysatoren, sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder Propylen oder zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit  $C_3$ - bis  $C_8$ - $\alpha$ -Olefinen in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators.

25

Im Verfahrensschritt 1 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein Copolymerisat hergestellt, welches als Ausgangsmaterial für den Katalysatorträger dient. Dieses Copolymerisat enthält mindestens die Monomereinheiten I und II. Von diesen Monomereinheiten dient die Monomereinheit II als Grundgerüst des Trägermaterials. Die Monomereinheit I hat dagegen die Funktion, eine nucleophil substituierbare Abgangsgruppe in das Copolymerisat einzubringen, welches anschließend durch polymeranaloge Umsetzung mit einer Cyclopentadienylverbindung modifiziert werden kann. Neben den Comonomeren I und II können beliebige andere olefinische Comonomere bei der Copolymerisation nach Schritt (1) eingesetzt werden, vorausgesetzt, sie interferieren nicht in störender Weise mit den Umsetzungen nach den Schritten (2) und (3). Zu nennen sind beispielsweise Acrylsäure- oder Metacrylsäureester oder -nitrile. Durch diese weiteren Comonomere kann z. B. die Polarität der copolymeren Träger in gewünschter Weise modifiziert werden.

30

Die Variable A in der Formel I kann eine direkte chemische Bindung sein, vorzugsweise ist A jedoch eine p-Benzylengruppe. Als nucleophil substituierbare Abgangsgruppe X kommen z. B. die Halogene, also Fluor, Chlor, Brom oder Jod in Betracht sowie weitere dem Fachmann geläufige Abgangsgruppen, wie beispielsweise Tosylat, Trifluoracetat, Acetat oder Azid. Vorzugsweise erhält das Copolymerisat als Monomereinheit I p-(Chlormethyl)styrol.

35

Der Rest  $R^1$  in Formel II ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Pyrenyl oder Naphthyl. Bevorzugte Monomere II sind Styrol, Butadien oder Isopren.

40

Zur Herstellung des Copolymerisates nach Verfahrensschritt I können mehrere verschiedene Comonomere I und mehrere verschiedene Comonomere II eingesetzt werden. Gute Ergebnisse werden jedoch auch erzielt, indem lediglich eine Verbindung I mit einer Verbindung II copolymerisiert werden. Die Mengenverhältnisse der Comonomeren I und II können dabei in einem breiten Bereich variieren. Üblicherweise wird ein größerer Anteil des Comonomeren II eingesetzt. Der Anteil des Comonomeren I an der Gesamtmenge des Copolymerisats beträgt vorteilhafterweise 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymerisats, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 7 bis 15 Gew.-%.

45

Im Verfahrensschritt 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das nach Verfahrensschritt 1 erhaltene Copolymerisat in polymeranaloger Weise mit einer Cyclopentadienylverbindung III umgesetzt. Als Cyclopentadienylverbindung III können dabei neben unsubstituiertem Cyclopentadien auch 1- bis 4-fach substituierte Cyclopentadiene eingesetzt werden. Als Substituenten  $R^2$  bis  $R^5$  kommen insbesondere  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen in Betracht, also Methyl, Ethyl sowie die verschiedenen Isomere von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl. Weiterhin kommen als Reste  $R^2$  bis  $R^5$  auch substituierte oder unsubstituierte Phenylreste in Betracht, darunter insbesondere unsubstituierte Phenylreste. Weiterhin kann einer der Reste  $R^2$  bis  $R^5$  auch eine Gruppe  $-QR^6R^7X^2$  sein, in der die Variable Q insbesondere Silicium, die Variablen  $R^6$  und  $R^7$  insbesondere Methyl und die Gruppe  $X^2$  Halogen, Methoxy oder Ethoxy bedeuten. Besonders bevorzugt ist eine Gruppe  $-QR^6R^7X^2$  der Formel  $-Si(CH_3)_2X^2$ . Eine solche Gruppe lässt sich zum Aufbau einer verbrückten Metallocenstruktur auf dem Copolymergrundgerüst nutzen. Die bevorzugte Cyclopentadienylverbindung III zur Verwendung im Verfahrensschritt 2 ist jedoch unsubstituiertes Cyclopentadien.

50

Die polymeranaloge Umsetzung nach Verfahrensschritt 2 kann nach verschiedenen, dem Fachmann geläufigen Verfahren durchgeführt werden. Im allgemeinen wird dabei die Cyclopentadienylverbindung III durch eine starke Base wie Butyllithium oder durch elementares Alkalimetall, wie beispielsweise Natrium, in das Cyclopentadienylanion überführt. Dieses Cyclopentadienylanion kann dann in einer nucleophilen Substitutionsreaktion die Abgangsgruppe X an der Comonomeinheit I substituieren.

55

Im anschließenden Verfahrensschritt 3 wird das nach Verfahrensschritt 2 erhaltene modifizierte Copolymerisat mit einer Metallocenverbindung IV umgesetzt. Als Metallocenverbindung IV kommen alle bekannten Monocyclopentadienylverbindungen in Betracht. Das Zentralatom M kann dabei Titan, Zirkonium oder Hafnium sein, wobei Zirkonium beson-

60

65

# DE 198 21 949 A 1

ders bevorzugt wird.

Als Cyclopentadienylrest kommen dabei alle substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienylreste in Betracht, also neben unsubstituiertem Cyclopentadienyl auch ein- oder mehrfach mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituierte Cyclopentadienylreste, darunter besonders mit Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl substituierte Cyclopentadienylreste aber auch kompliziertere Ringsysteme, die einen Cyclopentadienylring enthalten. Als besonders bevorzugte Cyclopentadienylreste IV sind Mono- oder Dialkylcyclopentadienyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Fluoren, Inden oder Tetrahydroinden zu nennen. Weiterhin sind Cyclopentadienylreste zu nennen, die mit der Chlordimethylsilylgruppe modifiziert sind. Metallocenkomplexe mit einer solchen Cyclopentadienylstruktur lassen sich zur Herstellung verbrückter geträgerter Metallocene nutzen.

10 Die Gruppe X<sup>3</sup> in Formel IV bedeutet vorzugsweise Halogen, insbesondere Chlor. X<sup>3</sup> kann jedoch auch Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxy oder Amido, insbesondere Methyl bedeuten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatoren weist zahlreiche Vorteile auf. Zunächst kann durch die Löslichkeit des Copolymerisats, wie es durch Verfahrensschritt 1 erhalten wird, in organischen Lösungsmitteln eine homogene Verteilung von Metallocenzentren auf dem Copolymergrundgerüst erhalten werden. Im Verlauf der polymeranalogen Umsetzung kommt es jedoch neben der Modifizierung des Polymergrundgerüstes mit Metallocenzentren auch zu einer Vernetzung der Polymerketten durch eine Diels-Alder-Reaktion der Cyclopentadienylreste. Das vernetzte Polymer ist in organischen Lösungsmitteln überwiegend unlöslich in dieser Form zum Einsatz in Polymerisationsreaktion in der Gasphase oder in Suspension geeignet. Dieser unlösliche Trägerkatalysator kann nun unter thermischer Belastung, also beispielsweise im Verlauf der Polymerisationsreaktion oder bei anschließenden Aufarbeitungsschritten, etwa bei einer Extrusion, gemäß einer Retro-Diels-Alder-Reaktion wieder zu den löslichen Copolymerketten fragmentieren. Der auf diese Weise fragmentierte Trägerkatalysator kann sich auf diese Weise besonders homogen in dem gebildeten Polymer verteilen.

Wie der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche geträgerte Metallocenkatalysator ist auch das durch die Verfahrensschritte 1 und 2 erhältliche Copolymerisat bisher nicht bekannt gewesen. Dieses Copolymerisat lässt sich als Trägermaterial für die verschiedensten Metallocenkatalysatoren verwenden.

Die erfindungsgemäßen geträgerten Metallocenkatalysatoren lassen sich in verschiedenen Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder Propylen oder zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen einsetzen. Neben der Homopolymerisation von Ethylen oder Propylen sind die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren insbesondere zur Copolymerisation geeignet, da die Katalysatoren zu einem gleichmäßigen Einbau des Comonomers in das Polymerisat und in der Regel zu engen Molekulargewichtsverteilungen führen. Unter den C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen, wie sie zur Copolymerisation verwendet werden können, sind besonders Buten, Penten, Hexen und Octen zu nennen.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C und bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80 bar, durchgeführt.

35 Die Polymerisation kann in Lösung, in Suspension, in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in flüssigen Monomeren, in Suspension oder nach einem Gasphasenverfahren, wobei Verfahren in gerührter Gasphase oder in einer Gasphasenwirbelschicht bevorzugt sind.

## Beispiele

40

### Beispiel 1

#### Herstellung von Styrol-p-Chlormethylstyrol-Copolymeren

45 46,9 g (0,45 mol) Styrol, 7,63 g (0,05 mol) p-Chlormethylstyrol und 500 mg AIBN wurden in 50 ml absolutem Toluol gelöst und sorgfältig entgast. Nach 12 Stunden bei 70°C wurde mit 100 ml Toluol verdünnt und aus 1,8 l Methanol ausgefällt. Nach Waschen mit 200 ml Methanol wurde abfiltriert und das Copolymerisat 48 h im Vakuum bei 70°C getrocknet.

Ausbeute: 40,8 g (75% d.Th.)

50 <sup>1</sup>H-NMR: 1,03–2,47 m, 4,52 s, 6,17–7,56 m

Durch Integration der NMR-Signale wurde der Chlormethylstyrolgehalt im Polymer auf 10,5 mol-% berechnet.

In analoger Weise wurde eine Reihe von Polymeren mit unterschiedlichen Chlormethylstyrolgehalten synthetisiert. Die Ergebnisse können der Tabelle 1 entnommen werden.

55

60

65

# DE 198 21 949 A 1

Tabelle 1

Beispiel	Einwaage Styrol (mol)	Einwaage <i>p</i> -Chlormethylstyrol (mol)	Ausbeute (g)	% Chlormethyl- styrol im Po- lymer
1.1..	0,45	0,05	40,8 (75 % d.Th.)	10,5
1.2.	0,46	0,014	33,2 (66 % d.Th.)	2,8
1.3.	0,42	0,041	34,5 (69 % d.Th.)	9,2
1.4.	0,47	0,025	42,2 (79 % d.Th.)	5,0
1.5.	0,18	0,03	15,1 (63 % d.Th.)	15,3

## Beispiel 2

### Herstellung der cyclopentadienhaltigen Copomere

#### Beispiel 2.1.: Polymer mit 10,5% Cyclopentadien-Gehalt

5 g des Polymeren aus Beispiel 1.1 (10,5% Chlormethylstyrolgehalt) wurden zusammen mit 2,1 g (92 mmol  $\approx$  20 eq.) blankem Natriumdraht 4 h im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden 80 ml THF zugegeben und bei  $-10^{\circ}\text{C}$  3,0 g (46 mmol  $\approx$  10 eq.) Cyclopentadien zugetropft. Nach 20 h wurde auf 40 ml eingeeengt und aus 1,6 l Methanol bei  $-10^{\circ}\text{C}$  gefällt. Nach einer Stunde Rühren und weiteren 4 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  wurde das Copolymer abfiltriert und 36 h im Hochvakuum getrocknet ( $-5^{\circ}\text{C}$ ). 25

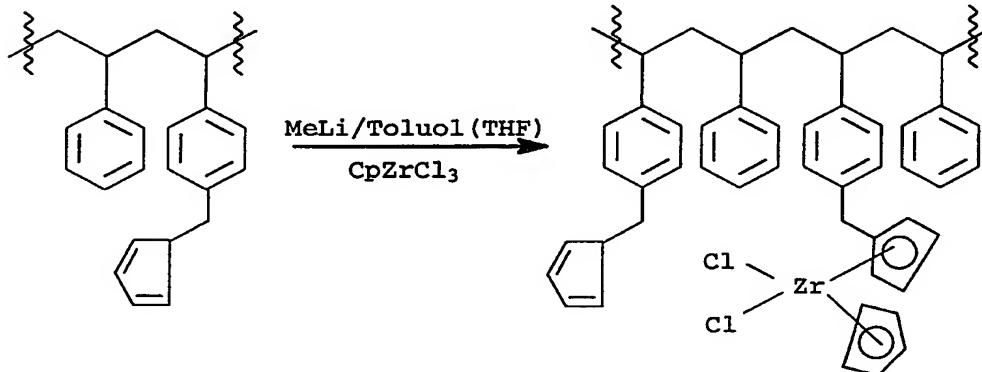
$^1\text{H-NMR}$ : 0,56–2,51 m, 2,80 s, 2,96 s, 3,26 s, 5,57–7,93 m.  
Soweit aus dem  $^1\text{H-NMR}$  erkennbar, hat ein vollständiger Umsatz aller Chlormethylgruppen stattgefunden. 30

#### Beispiel 2.2.: Polymer mit 5% Cyclopentadien-Gehalt

Analog zu 2.1. wurden 5 g des Polymeren aus Beispiel 1.4. eingesetzt und die Menge von Natrium und Cyclopentadien entsprechend des Chlormethylgehaltes reduziert. 35

## Beispiel 3

### Herstellung von metallocenhaltigen Polymeren



## Beispiel 3.1.

Zu 1 g Polymer aus Beispiel 2.1 gelöst in 30 ml Toluol wurden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  6,25 ml (10 mmol=20 eq.) Methylolithium zugetropft. Nach 12 h wurden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  130 mg  $\text{CpZrCl}_3$  zu der  $\text{Cp}$ -Polymeranion-Lösung gegeben. Nach 12 h Röhren wurde aus 800 ml trockenem Hexan bei Raumtemperatur gefällt. Nach weiteren 6 h Röhren wurde unter Inertgas abfiltriert und 4 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. 65

Das Produkt zeigte im IR-Spektrum die folgenden Banden:  
3081, 3025, 2924, 2850, 1622, 1601, 1583, 1493, 1452, 1000, 852, 758, 698, 465.

Es wurden eine Reihe weiterer zirconocenhaltiger Polymere nach dieser Methode synthetisiert.

# DE 198 21 949 A 1

Die Ergebnisse können Tabelle 2 entnommen werden.

Beispiel	eingesetztes Polymer aus Beispiel	Cp-Gehalt des Träger-Polymer (µmol/g Polymer)	Zr-Gehalt des Polymers (µmol/g Polymer)
3.1.	2.1.	900	100
3.2.	2.2.	500	75
3.3.	2.3.	500	250
3.4.	2.4.	500	500

15

## Polymerisation von Ethylen

### Beispiel 4.1.

20 In einem gerührten 1-l-Stahlautoklav wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 450 ml iso-Butan und 2,5 ml MAO (1,53 molar in Toluol) vorgelegt. Dann wurden 50 mg des Katalysators aus Beispiel 3.2. mit weiteren 20 ml iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 Minuten wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Das Polymerisat fiel in Form eines rieselfähigen Grießes an.

25

### Beispiel 4.2.

30 Die Vorgehensweise von Beispiel 4.1. wurde wiederholt, jedoch wurde der Katalysator mit den 2,5 ml MAO (1,53 M in Toluol) in einem mit Stickstoff gespülten Kolben 30 Minuten voraktiviert und anschließend in den Polymerisationsreaktor mit Isobutan eingespült.

40

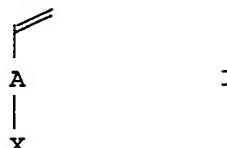
Beispiel	Ausbeute [g Polymer]	Produktivität [g Polymer/g Katalysator]	$\eta$ [gemäß ISO 1628-3] [dl/g]
4.1.	5.2	100	7.41
4.2.	6.4	130	7.50

## Patentansprüche

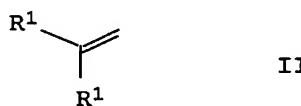
45 1. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Verfahrensschritte umfaßt:

(1) Herstellung eines Copolymerisats enthaltend mindestens folgende Monomereinheiten I und II

50



55



60

wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:  
A eine direkte chemische Bindung oder eine Gruppe

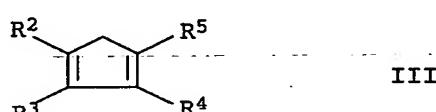
65



5

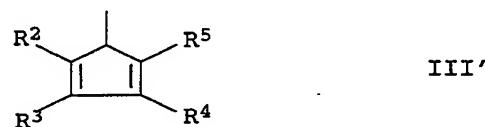
10

X eine nukleophil substituierbare Abgangsgruppe,  
R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene der folgenden Reste: Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder  
verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl und  
n eine ganze Zahl von 1 bis 8,  
(2) polymeranaloge Umsetzung des nach (1) erhaltenen Copolymerisats mit einer Cyclopentadienylverbin- 15  
dung III



20

zu einem entsprechenden Copolymerisat, bei welchem mindestens ein Teil der Abgangsgruppen X durch Reste  
III'



25

30

ersetzt sind, wobei die Variablen unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben:  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder einer dieser Reste  
eine Gruppe -QR<sup>6</sup>R'<sup>2</sup>X<sup>2</sup>, in welcher  
Q Kohlenstoff, CR<sup>6</sup>R'C, Germanium oder Silicium,  
R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und  
X<sup>2</sup> Halogen, Methoxy oder Ethoxy bedeuten; und  
(3) Umsetzung des nach (2) erhaltenen modifizierten Copolymerisats mit einer Metallocenverbindung IV

35

CpM(X<sup>3</sup>)<sub>3</sub> IV

40

in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:  
Cp ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest,  
M Ti, Zr oder Hf und  
X<sup>3</sup> Halogen, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxy oder Amido, wobei verschiedene Substituen- 45  
ten X<sup>3</sup> unterschiedliche Bedeutung haben können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> in Formel II substituiertes oder unsubstituiertes  
Phenyl, Pyrenyl oder Naphthyl bedeutet.

50

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomereinheit II Styrol, Butadien oder  
Isopren eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Variable X in Formel I Halogen, To-  
sylat, Trifluoracetat, Acetat oder Azid bedeutet.

55

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Cyclopentadienylverbindung III un-  
substituiertes Cyclopentadien eingesetzt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rest R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> in Verbindung III eine  
Gruppe -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sup>2</sup> ist.

60

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Cp in Formel IV Mono- oder  
Dialkylcyclopentadienyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Fluorenyl, Indenyl oder Tetrahydroindenyl bedeu-  
tet.

8. Geträgerter Metallocenkatalysator, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 7.

65

9. Copolymerisat erhältlich nach den Verfahrensschritten (1) und (2) gemäß Anspruch 1 als Trägermaterial für Me-  
tallocenkatalysatoren.

10. Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder Propylen oder zur Copolymerisation von Ethylen oder Propy-  
len mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen in Gegenwart eines Katalysators gemäß Anspruch 8.

65